

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-295930

(43)Date of publication of application : 29.10.1999

(51)Int.Cl. G03G 9/09
G03G 9/097

(21)Application number : 10-095103

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 08.04.1998

(72)Inventor : KAWAMOTO KEIJI
ONO MANABU
HASHIMOTO AKIRA
HANDA TOMOHITO
AYAKI YASUKAZU

(54) DRY TONER AND IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a dry toner having small environmental dependence of electrification property and electrophotographic characteristics such as transfer efficiency and fixing property.

SOLUTION: The dry toner consists of toner particles containing carbon black having the following properties. When the carbon black is subjected to solid-liquid extraction by refluxing with toluene for 10 hours, the obt'd. toluene-soluble content is ≤ 200 ppm of the whole weight of the carbon black. In the $^1\text{H-NMR}$ signals of the toluene-soluble content of the carbon black measured in CDCl_3 , the total area of signals detected in the range over 6.5 ppm (δ) is $\leq 2\%$ of the total area of signals detected in the range from 0.2 to 10 ppm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.12.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 14.09.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2004-21242

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 14.10.2004

[Date of extinction of right]

(9) 日本国特許庁 (J P) (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開平11-295930
(43) 公開日 平成11年(1999)10月29日

(6i) Int.Cl. ⁹ G 0 3 G 9/09 9/097	識別記号 F I G 0 3 G 9/08 3 6 1 3 4 6
---	--

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 20 頁)

(2i) 出願番号 (22) 出願日	特願平10-95103 平成10年(1998) 4月8日	(7i) 出願人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 河本 恵司 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 大野 学 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 橋本 昭 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 井理士 渡辺 敬介 (外1名) 最終頁に続く
-----------------------	---------------------------------	---

(54) [発明の名称] 乾式トナーおよび画像形成方法

(57) [要約]

【課題】 転写効率、定着性に代表される電子写真特性や帯電性の環境依存性の小さな乾式トナーを提供するものである。

【解決手段】 カーボンブラックを含有しているトナー粒子を有する乾式トナーにおいて、

- ①前記カーボンブラックをトルエン還流下にて10時間固液抽出することにより得られるトルエン可溶分が、カーボンブラック全重量の200ppm以下であり、
- ②前記カーボンブラックのトルエン可溶分をCDC13中にて測定した¹H-NMRのシグナルにおいて0.2から10ppm(δ)の範囲に検出されるシグナルの総面積のうち、6.5ppm(δ)以上の範囲に検出されるシグナルの総面積が2%以下であることを特徴とする乾式トナーに関する。

(2)

*下であることを特徴とする請求項1に記載の乾式トナー。

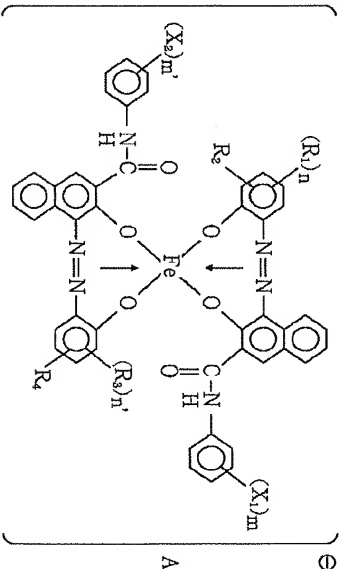
【請求項4】 該トナーをトルエン還流下にて10時間固液抽出することにより得られるトルエン可溶分に含まれる重合性単量体成分が、該トナー全重量の100ppm未満であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項5】 該トナーをトルエン還流下にて10時間固液抽出することにより得られるトルエン可溶分中に含まれる重合性単量体成分が、該トナー全重量の50ppm未満であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項6】 前記カーボンブラックの比着色力が50から150であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項7】 該トナー中に、下記式に示される荷電前体物を少なくとも一つ以上含有することを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の乾式トナー。

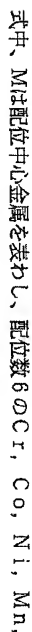
【化1】



【式中、X₁およびX₂は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基またはハロゲン原子を表わし、X₁とX₂は同じであっても異なってもよく、mは1〜3の整数を表わし、R₁およびR₂は水素原子、C₁〜C₁₈のアルキル、アルケニル、スルホニテミド、メシル、スルホニ酸、カルボキシエステル、ヒドロキシル、C₁〜C₁₈のアルコキシ、アセチルアミル、ベンゾイルアミノ基またはハロゲン原子を表わし、R₁とR₂は同じであっても異なってもよく、nおよびn'は1〜3の整数を表わし、R₃およびR₄は水素原子またはニトロ基を表わし、A⁺は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオンを表わす。】

【化2】

(4)

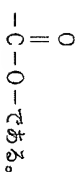


(Xは、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基)

(Rは、水素原子、 $C_1 \sim C_{18}$ のアルキル又は

アルケニル基)を表わす。 Y^{\oplus} は水素、ナトリウム、カリウム、アンモ

ニウム、脂肪族アソモニウム等が挙げられる。Zは-O-或いは-



【請求項8】 該トナー粒子の画像解析装置で測定した形状係数 S_F-1 の値が $1.00 \sim 1.60$ であり、形状係数 S_F-2 の値が $1.00 \sim 1.40$ であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項9】 該トナー粒子の画像解析装置で測定した形状係数 S_F-1 の値が $1.00 \sim 1.40$ であり、形状係数 S_F-2 の値が $1.00 \sim 1.20$ であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項10】 外部より帯電部材に電圧を印加し、静電潜像担持体に帯電を行う帯電工程と；帯電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する工程と；静電荷像をトナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成

2%以下であり、少なくとも一つ以上の重合性単量体と含有する単量体組成物を重合せしめたものであることを特徴とする画像形成方法。

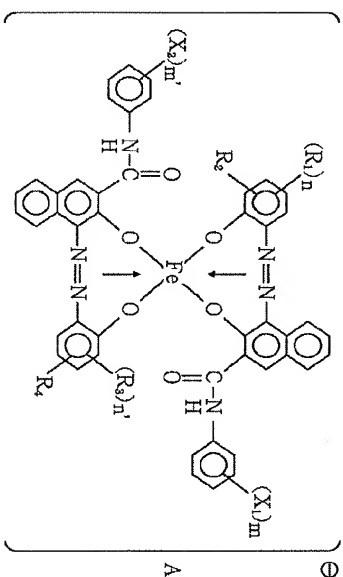
【請求項11】 前記カーボンブロックをトルエン還流

下にて10時間固液抽出することにより得られるトルエン可溶分が、カーボンブラック全重量の10ppm以下であることを特徴とする請求項10に記載の画像形成方法。

【請求項12】 前記カーボンブラックをトルエン溶液中に溶解し、前記トルエン溶液を10時間固液抽出することにより得られるトルエン可溶分が、カーボンブラック全重量の0.01 ppm以下であることを特徴とする請求項10に記載の画像形成方法。

【請求項13】 該トナーをトルエン還流下にて10時＊

一般式 [I] :



[式中、 X_1 および X_2 は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基またはハロゲン原子を表わし、 X_1 と X_2 は同じであっても異なつてもよく、 m および n は1〜3の整数を表わし、 R_1 および R_2 は水素原子、 C_1 〜 C_{18} のアルキル、アルテニル、アルホニ、テミド、メンル、アルホニ酸、カルボキシエステル、ヒドロキシ、 C_1 〜 C_{18} のアルコキシ、アセチルアミノ、

ベンゾイルアミド基またはヘロゲン原子を表わし、 R_1 と R_2 は同じであっても異なつていてもよく、 n はおよそ1または1~3の整数を表わし、 R_3 および R_4 は水素原子またはニトロ基を表わし、 A^+ はホスホニウム、トリリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオンを表わす。]

[化4]

* 間固液抽出することにより得られるトルエン可溶分中に含まれる重合性単量体成分が、該トナー全重量の10.0%以下未満であることを特徴とする請求項10乃至12のいずれかに記載の画像形成方法。

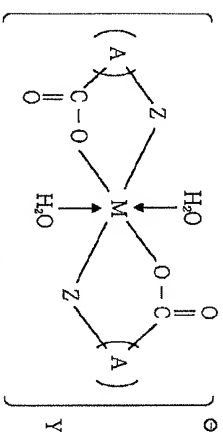
【請求項14】 該トナーをトル：

間固液抽出することにより得られるトルエン可溶分中に含まれる重合性単量体成分が、該トナー全重量の50 ppm未満であることを特徴とする請求項1乃至12のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項15】 該トナー中に含有される荷電制御剤が下記式に示される少なくとも一つ以上の化合物であることを特徴とする請求項10乃至14のいずれかに記載の画像形成方法。

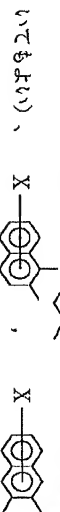
【化3】

一般式〔Ⅱ〕：



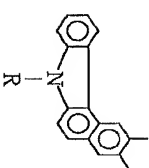
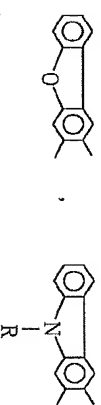
式中、Mは配位中心金属を表わし、配位数6のCr, Co, Ni, Mn,

F eなどが挙げられる。Aは、



(Xは、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基)

及び



(Rは、水素原子、C₁～C₁₈のアシル又は

アルケニル基)を表わす。Y[⊖]は水素、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、脂肪族アモニウム等が挙げられる。Zは—O—或いは



【請求項16】 該トナー粒子的画像解析装置で測定した形状係数SF-1の値が100～160であり、形状係数SF-2の値が100～140であることを特徴とする請求項10乃至15のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項17】 該トナー粒子的画像解析装置で測定した形状係数SF-1の値が100～140であり、形状係数SF-2の値が100～120であることを特徴とする請求項10乃至15のいずれかに記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(5)

9

【従来の技術】電子写真における画像品質を向上させる手段として、現像剤に用いる樹脂の骨格や官能基などの成分を変化させることにより特性値を調整することが、一般的に行われている。それに対して、カーボンブラックなどの顔料に主眼をおいた同様な検討は、樹脂成分における検討と比較してあまり多くはなされていない。そのほとんどは現像剤に含有される顔料の表面特性を変化させることにより分散性を向上させて画像品質の向上を試みているものである。例えば、特開昭61-26058号公報においてはカーボンブラックの表面をアルミキレート系カッパリング剤により表面改質することで顔料の分散性を向上させてカブリ抑制を向上させているが、その他の画像品質などは決して十分ではない。

【0003】電子写真画像の品質を向上させるために、樹脂の特性値や構成成分の組成からアプローチするだけでなく、顔料に含まれる成分の面から画像品質の向上を図ることは、材料設計の上で材料選択の幅が広がり大変有利である。現状において、前述のような検討は特開平6-175403号公報および特開平6-175404号公報に提案されているが、転写効率は90%以下とまだ決して十分ではないのが実状である。

【0004】ここ数年、画像の高解像性がより求められるようになり、従来からのトナーの製造方法である粉碎法に加えて、粒徑コントロールなどしやすいなどのメリットを有する重合法によるトナーも用いられるようになってきた。現状において、重合法により得られるトナーは、水中に懸濁させたビニルモノマーをラジカル重合することにより得られているものが多い。ラジカル重合は、工業的にもっとも汎用的に用いられている重合法の一つであるが、ラジカル重合をトナーの製造方法に採用した場合、重合系へ原料に由来するラジカル捕捉能を有する物質などが少量混入したりすると、バインダーポリマーの分子量が設計どおりにならず、ひいては期待される電子写真特性、画像品質を得られないなどの不具合を生じる場合があった。

【0005】また、画像の高解像性に対する要求が一層強まってきたため、それに伴い、トナー粒子的静電特性もさらに均一でなくてはならず、トナーを設計していく上で、トナー粒子的モルフォロジー的なデザインや使用される原材料の構成成分にまで踏み込む必要性が出てきた。

【0006】【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、係る従来技術の欠点を大幅に改良し、転写効率、定着性に代表される電子写真特性や帯電性の環境依存性の小さな乾式トナーおよび該トナーを用いる画像形成方法を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、以下の乾式トナーおよび該トナーを用いる

(6)

10

画像形成方法により前述の課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、カーボンブラックを含有しているトナー粒子を有する乾式トナーにおいて、①前記カーボンブラックをトルエン還流下にて10時間面液抽出することにより得られるトルエン可溶分が、カーボンブラック全重量の200ppm以下であり、②前記カーボンブラックのトルエン可溶分をCDCl₃中で測定した¹H-NMRのシグナルにおいて0.2から10ppmの範囲に検出されるシグナルの総面積のうち、6.5ppm(6)以上の範囲に検出されるシグナルの総面積が2%以下であることを特徴とする乾式トナーに関する。

【0009】さらに、本発明は、外部より帯電部に電圧を印加し、静電潜像担持体に帯電を行う帯電工程と；帯電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する工程と；静電荷像をトナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程と；外部より転写部材に電圧を印加し静電潜像担持体上のトナー像を転写部に転写する転写工程と；トナー画像を記録材上に加熱定着する定着工程とを少なくとも有する画像形成方法であり、該トナーとして、上記トナーを用いることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明のトナーに用いられるカーボンブラックは、トルエン還流下にて抽出される成分の重量がカーボンブラックの総重量に対して200ppm以下でなければならない。その理由としては、カーボンブラック中に存在する各種夾雑物によりトナーの静電特性が影響を受けやすいためであり、しかも200ppmを超える夾雑物存在下においては、トナーの静電特性が急激に悪化することが挙げられる。電子写真プロセスにおいてトナーの静電特性が悪くなると、トナーの帯電不良などに起因する画像不良が発生したり、現象や転写のステップではトナーの静電特性の不良に起因するカブリやコーストなど画像の不具合が極めて生じやすくなってしまう。このような現象は、トルエン可溶分が少なくなると発生頻度が低下する傾向にあるが、10ppm以下になると前述した画像不良の発生頻度がさらに低下し、0.01ppm以下になるとほとんど発生しなくなる。このような理由から、本発明のカーボンブラック中に含まれるトルエン可溶分の割合が規定される。

【0011】本発明において、前述のトルエン可溶分の抽出方法は以下のとおりである。

【0012】(カーボンブラック中の不純物の定量) クロム酸濃液により24時間室温で処理したものに脱イオン水で十分に洗浄した10リットルのガラス製セパラールフラスコに、同様の処理をしたジメロトゲル管、温度計、攪拌装置を装備し、そこへカーボンブラック2kgとトルエン4リットルを仕込み、10時間還流させ

60

【0002】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法、トナージェット法などを利用した記録方法に用いられる乾式トナー(以下トナーと称す)及び該トナーを用いた画像形成方法に関するものである。

詳しくは、複写機、ファクシマ、フロッピーディスク等において利用し得る画像記録装置に用いられるトナー及び該トナーを用いた画像形成方法に関するものである。特に、転写効率や画像カブリ抑制などに代表される電子写真特性に優れ、かつ現像剤保持部材、感光体、転写ローラー、定着器等への汚染が少ないトナー、及び、該トナーを用いる画像形成方法に関するものである。

た。所定時間経過後、放冷し、60℃まで冷却したのちに操作を停止した。さらに6時間静置し、上澄みをガラスフラスコにのちに、混入したカーボンフラスコを遠心分離装置にて10000回転/分の条件で1時間かけて分離し、得られた液を減圧ロータリーエバポレーターにて濃縮し、さらに、溶媒であるトルエンを高真空下に完全に留まり、残液の重量を精秤した。また、残渣が少量の場合には同様の定量を複数回行い、サンプル量を確保した。

【0013】次に、トルエン可溶分中含まれる成分について記述する。そのトルエン可溶分の¹H-NMR (核磁気共鳴) 測定装置により測定されるスペクトルにおいて、測定溶媒に起因するピークの面積を除いて、0.2~10ppmの範囲に検出されるピークの総面積(S)、および6.5~10ppm (好ましくは7.5~10ppm) の範囲に検出されるシグナルの総面積(S₁) の関係を特定することにより、トナーの静電特性をより向上させることができ、さらにはトナーの貯蔵安定性を向上させる。具体的には、S₁/S×100≤2である場合にトナーの静電特性ならびに貯蔵安定性が向上する。その理由としては、前述のトルエン濃縮下にて抽出される成分のうちトナーの静電特性ならびに貯蔵安定性を低下させる原因物質の主成分が芳香族化合物であり、これらの化合物のピークは¹H-NMRのスペクトルにおいて通常6.5ppm (δ) 以上の範囲で観測され、さらにそのほとんどが7.5ppm (δ) に検出されることが挙げられる。本発明においては、前述の芳香族化合物が数種の化合物の混合物であり、かつ微量成分であること、さらには燃焼にて製造されるカーボンフラスコの製造上、含まれる化合物のバラツキが大きいことにより、前述の芳香族化合物を特定した化合物名にて規定せず、¹H-NMRのスペクトルにおけるシグナルの範囲と強度にて規定している。

【0014】本発明において、¹H-NMRの測定方法は以下のとおりである。

【0015】(¹H-NMRの測定) 毛細試験管にサンプルを40μg秤量し、高分解能核磁気共鳴スペクトル測定装置 (日本電子製 FT NMR装置 JNM-EX400, ¹H測定周波数: 400MHz) にてCDCCl₃溶液中で積算回数10万回にて測定した。

測定温度: 25℃
測定溶媒: CDCCl₃ (重水素化クロロホルム)
内部標準: TMS (テトラメチルシリル)
【0016】一例として、前述した内容で規定される芳香族化合物として、芳香族化合物、複素芳香族化合物などが挙げられる。

【0017】これらの化合物量が少なければ、電子写真特性ならびにトナーの貯蔵安定性は向上する。その理由については前述のとおりであるが、さらに科学的なメカニズムについて補足する。

【0018】芳香族化合物は複数のπ電子を有しており、それらが共役系を形成しているため、微細な環境条件により発生した電荷を変動させてしまう。具体的に述べると、電荷は電子写真における画像形成プロセスにおいて最終的な役割を果たしており、それが微細な環境条件により逆の電荷を持ったり、電位が変動してしまうと得られる画像が全く安定せず、根本的にプロセスが成立し得なくなる。そのため、前述のような現象の原因となる芳香族化合物量が少ないことは必要不可欠である。

【0019】また芳香族化合物が共役系を形成していることに起因して、固着状態に達するために必要なエネルギーが脂肪族系の化合物と比較した場合に低く、紫外線や可視光により励起しやすい。これらの化合物が励起すると、系内の他の化合物から水素原子を引き抜いたり、そのもの自身が電子放出あるいは獲得してラジカルを発生する。このようにして発生したラジカルは、重合法においてトナー粒子を形成させる過程において重合を阻害することが多い。重合法においては、通常ラジカル重合法によりビニル化合物を重合して粒子を形成させており、この粒子形成過程における反応開始、連鎖成長段階にて種々のラジカルが存在している。芳香族化合物が励起して発生したラジカルは、粒子形成過程における各段階において系中に存在するラジカルを捕捉したり、安定ラジカルに変えたり、停止反応を引き起こしたりするなど、反応の進行を妨げる働きをする。その結果、粒子の分子量が低下したり、ゲル成分の分率が低下してしまい、最終的に、トナー化して電子写真プロセスに供すると、得られる画像に不具合が多くなってしまう。

【0020】さらに、このような現象は、共役系が発達すればするほど励起に要するエネルギーが低下する。そのことに起因して、不具合の発生頻度は増加する傾向にある。

【0021】一方、前述の芳香族化合物の存在が貯蔵安定性を低下させる理由としては、以下に述べるようなことが挙げられる。

【0022】このような化合物が存在すると、前述したように粒子の分子重量低下や、ゲル分量の低下により、トナー表面の粘着性が増え、トナー同士が融着しやすくなるような環境となる。トナーがこうした状態で一定の期間さらされると、表面の融着が進行し不可逆的に凝集体を形成し、ひいてはプロックとなり、最終的にトナーとしての機能を発現することができなくなってしまう。こうした理由により、前述の芳香族化合物の存在は好ましくないことが言及される。

【0023】前述の理由から、静電前像現像用トナーに使用するカーボンフラスコが以下の条件を満足するときに、安定して良好な画像濃度、ドット再現性を得られ、カブリ、白抜け、ゴーストのない電子写真画像が得られ、トナー自身の貯蔵安定性も良好なものとなる。

①静電前像現像用トナーに使用されるカーボンフラスコ

をトルエン濃縮下にて10時間固液抽出することにより得られるトルエン可溶分が200ppm以下、好ましくは10ppm以下、さらに好ましくは0.01ppm以下である。

②前記カーボンフラスコのトルエン可溶分をCDCCl₃中にて測定した¹H-NMRのシグナルにおいて0.2から10ppmの範囲に検出されるシグナルの総面積のうち、6.5ppm (δ) 以上の範囲に検出されるシグナルの総面積が2%以下である。

【0024】本発明のカーボンフラスコは、窒素吸着比表面積が25~320m²/g、粒径が12~70μm、DBP吸油量が50~200cc/100gであるものが好ましく用いられ、特に、比着色力が50~150であるものが好ましく用いられる。

【0025】その理由としては、比着色力が50未満の場合には、凝集状態に相当する成分が多数存在することになり、トナーの帯電性が不均一となり画像カブリや環境安定性に問題が生じることが挙げられ、150を超え場合にはカーボンフラスコの分散状態が過剰になり、やはりトナーの帯電性に悪影響を及ぼすことが挙げられる。

【0026】窒素吸着比表面積はBET法に従って、比表面積測定装置オートソープ1 (湯浅アイオニクス社製) を用いて試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET多点法を用いて比表面積を算出し、その値を元に粒径を計算した。

【0027】比着色力は、JIS K 6221 (1982) A法 (vsIRB#3)、DBP吸油量は、JIS K 6221 (1982) に基づき測定した。

【0028】本発明に使用されるカーボンフラスコは、前記のような要件を満たしていればよく、それ以外の特性については電子写真特性に悪影響を与えなければ特に限定されない。また、このようなカーボンフラスコを2*
一般式 (1)

をトルエン濃縮下にて10時間固液抽出することにより得られるトルエン可溶分が200ppm以下、好ましくは10ppm以下、さらに好ましくは0.01ppm以下である。

③前記カーボンフラスコのトルエン可溶分をCDCCl₃中にて測定した¹H-NMRのシグナルにおいて0.2から10ppmの範囲に検出されるシグナルの総面積のうち、6.5ppm (δ) 以上の範囲に検出されるシグナルの総面積が2%以下である。

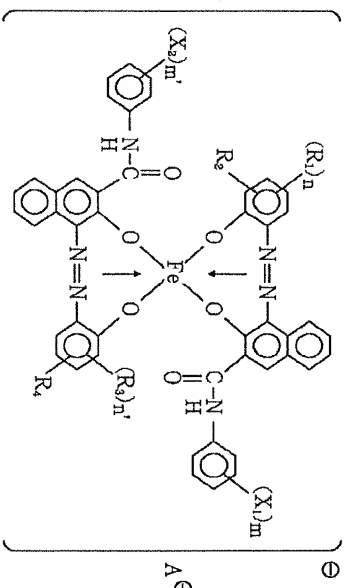
【0024】本発明のカーボンフラスコは、窒素吸着比表面積が25~320m²/g、粒径が12~70μm、DBP吸油量が50~200cc/100gであるものが好ましく用いられ、特に、比着色力が50~150であるものが好ましく用いられる。

【0025】その理由としては、比着色力が50未満の場合には、凝集状態に相当する成分が多数存在することになり、トナーの帯電性が不均一となり画像カブリや環境安定性に問題が生じることが挙げられ、150を超え場合にはカーボンフラスコの分散状態が過剰になり、やはりトナーの帯電性に悪影響を及ぼすことが挙げられる。

【0026】窒素吸着比表面積はBET法に従って、比表面積測定装置オートソープ1 (湯浅アイオニクス社製) を用いて試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET多点法を用いて比表面積を算出し、その値を元に粒径を計算した。

【0027】比着色力は、JIS K 6221 (1982) A法 (vsIRB#3)、DBP吸油量は、JIS K 6221 (1982) に基づき測定した。

【0028】本発明に使用されるカーボンフラスコは、前記のような要件を満たしていればよく、それ以外の特性については電子写真特性に悪影響を与えなければ特に限定されない。また、このようなカーボンフラスコを2*
一般式 (1)



【式中、X₁およびX₂は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基またはハロゲン原子を表わし、X₁とX₂は同じであっても異なってもよく、m およびm' は1~3の整数を表わし、R₁およびR₂は水素原子、C₁~C₁₈のアルキル、アルケニル、スルホンアミド、メチル、スルホン酸、カルボキシエステル、ヒ

*種以上用いることも電子写真特性に悪影響を与えなければ何ら差し支えない。

【0029】前記カーボンフラスコを使用して重合法によりトナーを製造する場合には、重合を阻害する物質が生長ラジカルを捕捉したりするなどの悪影響を及ぼさない程度の量しか存在しないため、得られる樹脂成分の分子量を設計通りに出ることなどについては前述したが、さらに、同様の理由から、重合の生長反応の初期に停止反応が極めて起こりにくくなり系中に残存する重合性単量体成分が通常のカーボンフラスコを使用した際と比べて微量となる。本発明において、残存する重合性単量体成分の量は、重合の条件にもよるが、該トナー全重量の50~100ppm未満である。

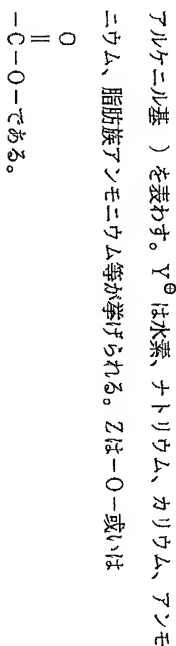
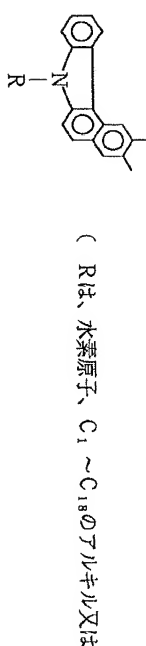
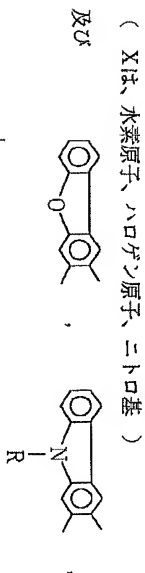
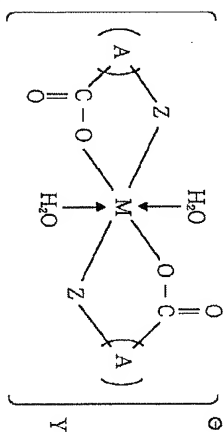
【0030】本発明において、トナーの帯電性をコントロールする目的で使用される荷電制御剤としては、公知のものを使用でき、特に帯電スピードが速く、かつ、一定の帯電量を安定して維持できるものが好ましい。その中でも、トナー粒子を直接重合法にて製造する場合には、重合阻害性がなく水系分散液への溶解性がないものが好ましい。そうした化合物の具体例として、ネガ型荷電制御剤としてサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸のような芳香族カルボン酸の金属化合物；アノ染料系金属錯体；スルホン酸、またはカーボン酸基を側鎖にもつ高分子型化合物；ホウ素化合物；炭素化合物；ケイ素化合物；シリコンアレーン等が挙げられる。ポジ系荷電制御剤として、四級アモニウム塩；該四級アモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物；クアテリウム化合物；イミダゾール化合物等が挙げられる。

【0031】本発明においては、上記の荷電制御剤のうち下記一般式 (1)、および/又は、一般式 (11) に示される化合物がより好ましい。

【0032】
【0033】
【0034】
【0035】
【0036】
【0037】
【0038】
【0039】
【0040】
【0041】
【0042】
【0043】
【0044】
【0045】
【0046】
【0047】
【0048】
【0049】
【0050】
【0051】
【0052】
【0053】
【0054】
【0055】
【0056】
【0057】
【0058】
【0059】
【0060】
【0061】
【0062】
【0063】
【0064】
【0065】
【0066】
【0067】
【0068】
【0069】
【0070】
【0071】
【0072】
【0073】
【0074】
【0075】
【0076】
【0077】
【0078】
【0079】
【0080】
【0081】
【0082】
【0083】
【0084】
【0085】
【0086】
【0087】
【0088】
【0089】
【0090】
【0091】
【0092】
【0093】
【0094】
【0095】
【0096】
【0097】
【0098】
【0099】
【0100】
【0101】
【0102】
【0103】
【0104】
【0105】
【0106】
【0107】
【0108】
【0109】
【0110】
【0111】
【0112】
【0113】
【0114】
【0115】
【0116】
【0117】
【0118】
【0119】
【0120】
【0121】
【0122】
【0123】
【0124】
【0125】
【0126】
【0127】
【0128】
【0129】
【0130】
【0131】
【0132】
【0133】
【0134】
【0135】
【0136】
【0137】
【0138】
【0139】
【0140】
【0141】
【0142】
【0143】
【0144】
【0145】
【0146】
【0147】
【0148】
【0149】
【0150】
【0151】
【0152】
【0153】
【0154】
【0155】
【0156】
【0157】
【0158】
【0159】
【0160】
【0161】
【0162】
【0163】
【0164】
【0165】
【0166】
【0167】
【0168】
【0169】
【0170】
【0171】
【0172】
【0173】
【0174】
【0175】
【0176】
【0177】
【0178】
【0179】
【0180】
【0181】
【0182】
【0183】
【0184】
【0185】
【0186】
【0187】
【0188】
【0189】
【0190】
【0191】
【0192】
【0193】
【0194】
【0195】
【0196】
【0197】
【0198】
【0199】
【0200】
【0201】
【0202】
【0203】
【0204】
【0205】
【0206】
【0207】
【0208】
【0209】
【0210】
【0211】
【0212】
【0213】
【0214】
【0215】
【0216】
【0217】
【0218】
【0219】
【0220】
【0221】
【0222】
【0223】
【0224】
【0225】
【0226】
【0227】
【0228】
【0229】
【0230】
【0231】
【0232】
【0233】
【0234】
【0235】
【0236】
【0237】
【0238】
【0239】
【0240】
【0241】
【0242】
【0243】
【0244】
【0245】
【0246】
【0247】
【0248】
【0249】
【0250】
【0251】
【0252】
【0253】
【0254】
【0255】
【0256】
【0257】
【0258】
【0259】
【0260】
【0261】
【0262】
【0263】
【0264】
【0265】
【0266】
【0267】
【0268】
【0269】
【0270】
【0271】
【0272】
【0273】
【0274】
【0275】
【0276】
【0277】
【0278】
【0279】
【0280】
【0281】
【0282】
【0283】
【0284】
【0285】
【0286】
【0287】
【0288】
【0289】
【0290】
【0291】
【0292】
【0293】
【0294】
【0295】
【0296】
【0297】
【0298】
【0299】
【0300】
【0301】
【0302】
【0303】
【0304】
【0305】
【0306】
【0307】
【0308】
【0309】
【0310】
【0311】
【0312】
【0313】
【0314】
【0315】
【0316】
【0317】
【0318】
【0319】
【0320】
【0321】
【0322】
【0323】
【0324】
【0325】
【0326】
【0327】
【0328】
【0329】
【0330】
【0331】
【0332】
【0333】
【0334】
【0335】
【0336】
【0337】
【0338】
【0339】
【0340】
【0341】
【0342】
【0343】
【0344】
【0345】
【0346】
【0347】
【0348】
【0349】
【0350】
【0351】
【0352】
【0353】
【0354】
【0355】
【0356】
【0357】
【0358】
【0359】
【0360】
【0361】
【0362】
【0363】
【0364】
【0365】
【0366】
【0367】
【0368】
【0369】
【0370】
【0371】
【0372】
【0373】
【0374】
【0375】
【0376】
【0377】
【0378】
【0379】
【0380】
【0381】
【0382】
【0383】
【0384】
【0385】
【0386】
【0387】
【0388】
【0389】
【0390】
【0391】
【0392】
【0393】
【0394】
【0395】
【0396】
【0397】
【0398】
【0399】
【0400】
【0401】
【0402】
【0403】
【0404】
【0405】
【0406】
【0407】
【0408】
【0409】
【0410】
【0411】
【0412】
【0413】
【0414】
【0415】
【0416】
【0417】
【0418】
【0419】
【0420】
【0421】
【0422】
【0423】
【0424】
【0425】
【0426】
【0427】
【0428】
【0429】
【0430】
【0431】
【0432】
【0433】
【0434】
【0435】
【0436】
【0437】
【0438】
【0439】
【0440】
【0441】
【0442】
【0443】
【0444】
【0445】
【0446】
【0447】
【0448】
【0449】
【0450】
【0451】
【0452】
【0453】
【0454】
【0455】
【0456】
【0457】
【0458】
【0459】
【0460】
【0461】
【0462】
【0463】
【0464】
【0465】
【0466】
【0467】
【0468】
【0469】
【0470】
【0471】
【0472】
【0473】
【0474】
【0475】
【0476】
【0477】
【0478】
【0479】
【0480】
【0481】
【0482】
【0483】
【0484】
【0485】
【0486】
【0487】
【0488】
【0489】
【0490】
【0491】
【0492】
【0493】
【0494】
【0495】
【0496】
【0497】
【0498】
【0499】
【0500】
【0501】
【0502】
【0503】
【0504】
【0505】
【0506】
【0507】
【0508】
【0509】
【0510】
【0511】
【0512】
【0513】
【0514】
【0515】
【0516】
【0517】
【0518】
【0519】
【0520】
【0521】
【0522】
【0523】
【0524】
【0525】
【0526】
【0527】
【0528】
【0529】
【0530】
【0531】
【0532】
【0533】
【0534】
【0535】
【0536】
【0537】
【0538】
【0539】
【0540】
【0541】
【0542】
【0543】
【0544】
【0545】
【0546】
【0547】
【0548】
【0549】
【0550】
【0551】
【0552】
【0553】
【0554】
【0555】
【0556】
【0557】
【0558】
【0559】
【0560】
【0561】
【0562】
【0563】
【0564】
【0565】
【0566】
【0567】
【0568】
【0569】
【0570】
【0571】
【0572】
【0573】
【0574】
【0575】
【0576】
【0577】
【0578】
【0579】
【0580】
【0581】
【0582】
【0583】
【0584】
【0585】
【0586】
【0587】
【0588】
【0589】
【0590】
【0591】
【0592】
【0593】
【0594】
【0595】
【0596】
【0597】
【0598】
【0599】
【0600】
【0601】
【0602】
【0603】
【0604】
【0605】
【0606】
【0607】
【0608】
【0609】
【0610】
【0611】
【0612】
【0613】
【0614】
【0615】
【0616】
【0617】
【0618】
【0619】
【0620】
【0621】
【0622】
【0623】
【0624】
【0625】
【0626】
【0627】
【0628】
【0629】
【0630】
【0631】
【0632】
【0633】
【0634】
【0635】
【0636】
【0637】
【0638】
【0639】
【0640】
【0641】
【0642】
【0643】
【0644】
【0645】
【0646】
【0647】
【0648】
【0649】
【0650】
【0651】
【0652】
【0653】
【0654】
【0655】
【0656】
【0657】
【0658】
【0659】
【0660】
【0661】
【0662】
【0663】
【0664】
【0665】
【0666】
【0667】
【0668】
【0669】
【0670】
【0671】
【0672】
【0673】
【0674】
【0675】
【0676】
【0677】
【0678】
【0679】
【0680】
【0681】
【0682】
【0683】
【0684】
【0685】
【0686】
【0687】
【0688】
【0689】
【0690】
【0691】
【0692】
【0693】
【0694】
【0695】
【0696】
【0697】
【0698】
【0699】
【0700】
【0701】
【0702】
【0703】
【0704】
【0705】
【0706】
【0707】
【0708】
【0709】
【0710】
【0711】
【0712】
【0713】
【0714】
【0715】
【0716】
【0717】
【0718】
【0719】
【0720】
【0721】
【0722】
【0723】
【0724】
【0725】
【0726】
【0727】
【0728】
【0729】
【0730】
【0731】
【0732】
【0733】
【0734】
【0735】
【0736】
【0737】
【0738】
【0739】
【0740】
【0741】
【0742】
【0743】
【0744】
【0745】
【0746】
【0747】
【0748】
【0749】
【0750】
【0751】
【0752】
【0753】
【0754】
【0755】
【0756】
【0757】
【0758】
【0759】
【0760】
【0761】
【0762】
【0763】
【0764】
【0765】
【0766】
【0767】
【0768】
【0769】
【0770】
【0771】
【0772】
【0773】
【0774】
【0775】
【0776】
【0777】
【0778】
【0779】
【0780】
【0781】
【0782】
【0783】
【0784】
【0785】
【0786】
【0787】
【0788】
【0789】
【0790】
【0791】
【0792】
【0793】
【0794】
【0795】
【0796】
【0797】
【0798】
【0799】
【0800】
【0801】
【0802】
【0803】
【0804】
【0805】
【0806】
【0807】
【0808】
【0809】
【0810】
【0811】
【0812】
【0813】
【0814】
【0815】
【0816】
【0817】
【0818】
【0819】
【0820】
【0821】
【0822】
【0823】
【0824】
【0825】
【0826】
【0827】
【0828】
【0829】
【0830】
【0831】
【0832】
【0833】
【0834】
【0835】
【0836】
【0837】
【0838】
【0839】
【0840】
【0841】
【0842】
【0843】
【0844】
【0845】
【0846】
【0847】
【0848】
【0849】
【0850】
【0851】
【0852】
【0853】
【0854】
【0855】
【0856】
【0857】
【0858】
【0859】
【0860】
【0861】
【0862】
【0863】
【0864】
【0865】
【0866】
【0867】
【0868】
【0869】
【0870】
【0871】
【0872】
【0873】
【0874】
【0875】
【0876】
【0877】
【0878】
【0879】
【0880】
【0881】
【0882】
【0883】
【0884】
【0885】
【0886】
【0887】
【0888】
【0889】
【0890】
【0891】
【0892】
【0893】<

(9)

15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
841
842
843
844
845
846
847
848
849
850
851
852
853
854
855
856
857
858
859
860
861
862
863
864
865
866
867
868
869
870
871
872
873
874
875
876
877
878
879
880
881
882
883
884
885
886
887
888
889
890
891
892
893
894
895
896
897
898
899
900
901
902
903
904
905
906
907
908
909
910
911
912
913
914
915
916
917
918
919
920
921
922
923
924
925
926
927
928
929
930
931
932
933
934
935
936
937
938
939
940
941
942
943
944
945
946
947
948
949
950
951
952
953
954
955
956
957
958
959
960
961
962
963
964
965
966
967
968
969
970
971
972
973
974
975
976
977
978
979
980
981
982
983
984
985
986
987
988
989
990
991
992
993
994
995
996
997
998
999
1000

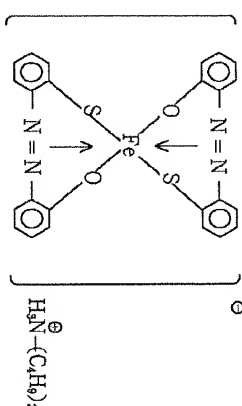


【0034】前記荷電制御剤の代表的な具体例として

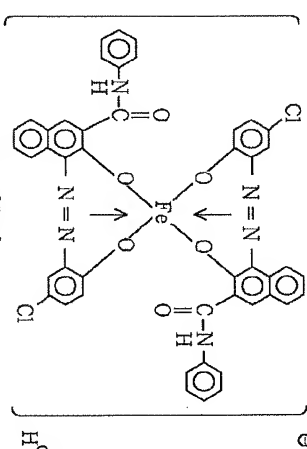
【0035】

【化7】

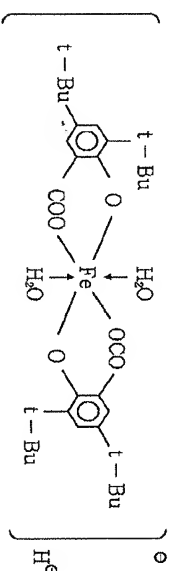
錯体 [I] - 1



錯体 [I] - 2

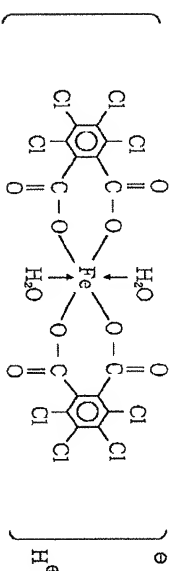


錯体 [I] - 1



【0038】

錯体 [I] - 2



【0039】このような荷電制御剤は、樹脂100重量部に対して0.5~10重量部使用することが好ましい。その理由としては、0.5重量部未満だと各種の環境下においてトナーに対して十分な帯電性を付与することが出来ないし、10重量部を超えるとトナーの帯電性が高すぎてコントロールできないため、例えば、転写効率が極端に低下してしまうような不具合が発生したりすることが挙げられる。

【0040】これら荷電制御剤は、単独で、あるいは2種以上を併用しても何ら差し支えない。

【0041】本発明のトナーは、前記のカーボンブラックを必須成分として使用することで高品質の電子写真画像を得ることが出来るが、その形状が以下の条件を満足するときに、さらに高品質の画像を得ることが出来る。

【0042】(1) 該トナーを画像解析装置で測定した形状係数SF-10の値が100~160、好ましくは100~140である。

【0043】(2) 同様にして得られる形状係数SF-2の値が100~140、好ましくは100~120である。

【0044】トナーが画像となるには、必要な電荷を帯び、潜像を顕像化し、次に被転写体に移行し、最後に定

濁重合法を利用する場合、用いる分散安定剤としては、無機化合物として、リン酸三カルシウム、リン酸マダネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マダネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マダネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ等が挙げられる。有機化合物としては、ポリビニルアルコール、セラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、ポリメタクリル酸及びその塩、デンプン等が挙げられる。これらを水相に分散させて使用できる。これら分散安定剤は、重活性単量体100重量部に対して0.2～20重量部を使用することが好ましい。

【0068】分散安定剤として、無機化合物を用いる場合、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい粒子を得るために、分散媒体中にて該無機化合物の微粒子を生成しても良い。例えば、リン酸三カルシウムの場合、高速攪拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合すると良い。

【0069】これら分散安定剤の微細な分散の為に、0.001～0.1重量部の界面活性剤を併用してもよい。これは上記分散安定剤の所期作用を促進するためのものであり、例えば、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクタデシル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸カルシウム等が挙げられる。

【0070】本発明で使用するトナーの製造方法として直接重合法を用いる場合においては、以下の如き製造方法が可能である。

【0071】重活性単量体中に、低軟化点物質質からなる離型剤、着色剤、荷電制御剤、重合開始剤その他の添加剤を加え、ホモジナイザー、超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめた単量体組成物を、分散安定剤を含有する水相中に通常の攪拌機またはホモミキサー、ホモジナイザー等により分散せしめる。好ましくは単量体組成物の液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するようには攪拌速度、攪拌時間を調整し、造粒する。その後には分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。重合温度は40℃以上、一般的には50～90℃の温度に設定して重合を行うのが良い。重合反応後半に昇温しても良く、更に、本発明における画像形成方法における耐久性向上の目的で、未反応の重活性単量体、副生成物等を除去するために反応後半、又は、反応終了後に一部水系媒体を反応系から留置しても良い。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄・遠過により回収し、乾燥する。懸濁重合法においては、通常単量体組成物100重量部に対して水3000～30000重量部を分散媒体として使用す

るのが好ましい。
【0072】また、本発明の乾式トナーにおいて、電子写真特性及び画像品質を向上させる目的で前記の原材料以外のものを添加しても何ら差し支えない。

【0073】本発明のトナーが適用可能な画像形成方法を添付図面を参照しながら以下に説明する。

【0074】本発明のトナーは、一成分現像にも二成分現像にも好適に用いることが出来る。ここでは、一成分現像における静電潜像担持体上に形成された静電像を現像する装置の一例を示すが必ずしもこれに限定されるものではない。

【0075】図1において、10は静電潜像担持体（感光体ドラム）であり、潜像形成は電子写真プロセス手段又は静電記録手段により成される。17はトナー担持体（現像スリーフ）であり、アルミニウムあるいはステンレス等からなる非磁性スリーフからなる。

【0076】現像スリーフ17にはトナー塗布ローラー16が常時接触していて、そのトナー塗布ローラー近傍のトナーがトナー塗布ローラー面にトナー塗布ローラー内の静電気力により付着保持され、そのトナーが現像スリーフへ搬送され、現像スリーフ面に静電気力により付着保持される。

【0077】本発明では、トナー担持体の表面粗度Ra（μm）を1.5以下となるように設定する。好ましくは1.0以下である。更に好ましくは0.5以下である。

【0078】該表面粗度Raを1.5以下とすることでトナー担持体の有するトナー粒子の搬送能力を抑制し、該トナー担持体上のトナー層を薄層化すると共に、該トナー担持体とトナーの接触回数が多くなる為、該トナーの帯電性も改善されるので相対的に画質が向上する。
【0079】該トナー担持体の表面粗度Raが1.5を超えると、該トナー担持体上のトナー層の薄層化が困難となるばかりか、トナーの帯電性が改善されないのて画質の向上は望めない。

【0080】本発明において、トナー担持体の表面粗度Raは、JIS表面粗さ（JIS B 0601）に基づき、表面粗さ測定器（サーフコグナトSE-30H、株式会社小坂研究所社製）を用いて測定される中心線平均粗さに相当する。具体的には、粗さ曲線からその中心線の方向に測定長さaこれら2.5mmの部分を読み取り、この読み取り部分の中心線をX軸、縦座標の方向をY軸、粗さ曲線をY=f（x）で表わした時、次式によって求められる値をミクロメートル（μm）で表わしたものをいう。

【0081】
【数3】

$$Ra = \frac{1}{a} \int_0^a |f(x)| dx$$

【0082】本発明に用いられるトナー担持体としては、たとえばステンレス、アルミニウム等から成る円筒状、あるいはベルト状部材が好ましく用いられる。また必要に応じて表面を金属、樹脂等のコートとしても良く、樹脂や金属類、カーボンブラック、帯電制御剤等の微粒子を分散した樹脂をコートしても良い。

【0083】本発明では、トナー担持体の表面移動速度を静電潜像担持体の表面移動速度に対し1.05～3.0倍となるように設定することで、該トナー担持体上のトナー層は適度な攪拌効果を受ける為、静電潜像の忠実再現が一層良好なものとなる。

【0084】該トナー担持体の表面移動速度が、静電潜像担持体の表面移動速度に対し1.05倍未満であると、該トナー層の受ける攪拌効果が不十分となり、良好な画像形成は望めない。また、ベタ黒画像等、広い面積にわたって多くのトナー量が必要とする画像を現像する場合、静電潜像へのトナー供給量が不足し画像濃度が薄くなる。逆に3.0を超える場合、上記の如きトナーの過剰な帯電によって引き起こされる種々の問題の他に、機械的ストレスによるトナーの劣化やトナー担持体へのトナー固着が発生、促進され、好ましくない。

【0085】トナーTは現像剤収納容器15に貯蔵されており、供給部材16によって現像スリーフ上へ供給される。供給部材として、多孔質弾性体、例えば軟質ポリウレタンフォーム等の発泡材より成る供給ローラーが好ましく用いられる。該供給ローラーを現像スリーフに対して、順または逆方向に0でない相対速度をもって回転させ、現像スリーフ上へのトナー供給と共に、スリーフ上の現像後のトナー（未現像トナー）のはぎ取りをも行う。この際、供給ローラーの現像スリーフへの当接幅は、トナーの供給及びはぎ取りのバランスを考慮すると、2.0～10.0mmが好ましく、4.0～6.0mmがより好ましい。その一方で、トナーに対する過大なストレスを余儀なくされ、トナーの劣化による凝集の増大、あるいは現像スリーフ、供給ローラー等へトナーの融着・固着が生じやすくなるが、本発明の現像法に用いられるトナーは、流動性、離型性に優れ、耐久安定性を有しているのて、該供給部材を有する現像法においても好ましく用いられる。また、供給部材として、ナイロン、レーヨン等の樹脂繊維より成るブラジ部材を用いてもよい。尚、これらの供給部材は磁気拘束力を利用できない非磁性一成分トナーを使用する一成分現像方法において極めて有効であるが、磁性一成分トナーを使用する一成分現像方法に使用してもよい。

【0086】現像スリーフ上に供給されたトナーは規制部材によって薄層かつ均一に塗布される。トナー薄層化規制部材は、現像スリーフと一定の間隙を置いて配置される金属プレート、磁性プレート等のボクタープレートである。あるいは、ボクタープレートの代りに、金属、樹脂、セラミックなどを用いた剛体ローラーやスリーフ

を用いても良く、それらの内部に磁気発生手段を入れても良い。

【0087】また、トナー薄層化の規制部材としてトナーを圧接塗布する為の弾性プレートや弾性ローラーの如き弾性体を用いても良い。例えば図1において、弾性プレート18はその上辺部側である基部を現像剤収納容器15側に固定保持され、下辺部側をプレートの弾性に抗して現像スリーフ17の順方向或いは逆方向にたわめ状態にしてスリーフ内面側（逆方向の場合には外面側）を現像スリーフ17表面に適度の弾性押圧をもって当接させる。このような装置によると、環境の変動に対しても安定で、緻密なトナー層が得られる。その理由は必ずしも明確ではないが、該弾性体によって現像スリーフ表面と強制的に接触される為トナーの環境変化による挙動の変化に関係なく常に同じ状態で帯電が行われる為と推測される。

【0088】その一方で帯電が過剰になり易く、現像スリーフや弾性プレート上にトナーが凝着し易いが、本発明に用いられるトナーは離型性に優れ静電帯電性が安定しているので好ましく用いられる。

【0089】該弾性体には所望の硬度にトナーを帯電させるのに適した導電率帯電率の材質を選択することが好ましく、シリコンゴム、ウレタンゴム、NBRの如きゴム弾性体、ポリエチレンブタジエントの如き合成樹脂弾性体、スチレン、銅、リン青銅の如き金属弾性体が使用できる。また、それらの複合体であっても良い。

【0090】また、弾性体とトナー担持体に耐久性が要求される場合には、金属弾性体に樹脂やゴムをスリーフ当接部に当るように貼り合わせたり、コーティング塗布したものが好ましい。

【0091】更に、弾性体中に有機物や無機物を添加しても良く、溶融混合させても良い。分散させても良い。例えば、金属微化物、金属粉、セラミックス、炭素同素体、ウラスカー、無機繊維、染料、顔料、界面活性剤などを添加することにより、トナーの帯電性をコントロールできる。特に、弾性体がゴムや樹脂等の成型体の場合には、シリカ、アルミナ、チタニア、酸化銅、酸化ジルコニア、酸化亜鉛等の金属微化物微粉末、カーボンブラック、一般にトナーに用いられる荷電制御剤等を含

有させることも好ましい。
【0092】またさらに、規制部材である現像プレート、供給部材である供給ローラー、ブラジ部材に直流通場及び/または交流電場を印加することによっても、トナーへのほゞし作用のため現像スリーフ上の規制部位においては、均一薄層塗布性、均一帯電性がより向上し、供給部位においては、トナーの供給/はぎとりがよりスムーズになられ、十分な画像濃度の達成及び良質の画像を得ることができる。

【0093】該弾性体とトナー担持体との当接圧力は、トナー担持体の移動方向の斜圧として、0.1kg/m

以上、好ましくは0.3～2.5 kg/m、更に好ましくは0.5～1.2 kg/mが有効である。これによりトナーの凝集を効果的にほぐすことが可能となり、トナーの帯電量を瞬時に立ち上げることが可能になる。当接圧力が0.1 kg/mより小さい場合、トナーの均一塗布が困難となり、トナーの帯電量分布がプロードになりカブリや飛散の原因となる。また当接圧力が2.5 kg/mを超え、トナーに大きな圧力がかかり、トナーが劣化したり、トナーの凝集物が発生するなど好ましくない。またトナー-担持体を駆動させるために大きなトルクを要するため好ましくない。

【0094】 静電潜像担持体とトナー担持体との間隙 α は、50～500 μ mに設定され、ノクターブレードとトナー担持体との間隙は、50～400 μ mに設定されることが好ましい。

【0095】 トナー担持体上のトナー層の厚さは、静電潜像担持体とトナー担持体との間隙 α よりも薄いことが最も好ましいが、場合によりトナー層を構成する多数のトナーのうちの、一部は静電潜像担持体に接する程度にトナー層の厚さを規制してもよい。

【0096】 一方、トナー担持体には、バイアス電源により静電潜像担持体との間に交番電界を印加することによりトナー担持体から静電潜像担持体へのトナーの移動を容易にし、更に良質の画像を得ることが出来る。交番電界のVpは100V以上、好ましくは200～300V、更に好ましくは300～2000Vで用いるのが良い。また、fは500～5000Hz、好ましくは1000～3000Hz、更に好ましくは1500～3000Hzで用いられるこの場合の波形は、矩形波、サイン波、のこぎり波、三角波等の波形が適用できる。また、正、逆の電圧、時間の異なる非対称交流バイアスも利用できる。また直流バイアスを重畳するものも好ましい。

【0097】 図1において静電潜像担持体10は、a-Se, Cds, ZnO₂, OPC, a-Siの様な光導電絶縁物質層を持つ感光ドラムもしくは感光ベルトである。静電潜像担持体10は図示しない駆動装置によって矢印方向に回転される。

【0098】 静電潜像担持体10としては、アモルファスシリコン感光層、又は有機系感光層を有する感光体が好ましく用いられる。

【0099】 有機感光層としては、感光層が電荷発生物質及び電荷輸送性能を有する物質を同一層に含有する、単一層型でもよく、又は、電荷輸送層を電荷発生層を成分とする機能分離型感光層であっても良い。導電性基体上に電荷発生層、次いで電荷輸送層の順で積層されている構造の積層型感光層は好ましい例の一つである。

【0100】 有機感光層の結着樹脂はポリカーボネート樹脂、ポリエスチル樹脂、アクリル系樹脂が特に、転写性、クリーニング性が良く、クリーニング不良、感光性

へのトナーの融着、外添剤のフィルムシフトが起こりにくい。

【0101】 帯電工程では、コロナ帯電器を用いる静電潜像担持体10とは非接触である方式と、ローラ等を用いる接触型的方式がありいずれのものも用いられる。効率的な均一帯電、シフト化、低オゾン発生化のために図1に示す如く接触方式のものが好ましく用いられる。

【0102】 帯電ローラ11は、中心の芯金とその外周を形成した導電性弾性層とを基本構成とするものである。帯電ローラ11は、静電潜像担持体10面に押圧力をもって圧接され、静電潜像担持体10の回転に伴い従動回転する。

【0103】 帯電ローラを用いた時の好ましいプロセス条件としては、ローラの当接圧が5～500 g/cm²で、直流電圧に交流電圧を重ねたものを用いた時には、交流電圧は0.5～5 kVpp、交流周波数は50 Hz～5 k Hz、直流電圧は $\pm 0.2 \sim \pm 1.5$ kVであり、直流電圧のみを用いた時には、直流電圧は $\pm 0.2 \sim \pm 5$ kVである。

【0104】 その他の帯電手段としては、帯電ブレードを用いる方法や、導電性ブラシを用いる方法がある。これらの接触帯電手段は、高電圧が不必要になったり、オゾンの発生が低減するといった効果がある。

【0105】 接触帯電手段としての帯電ローラ及び帯電ブレードの材質としては、導電性ゴムが好ましく、その表面に弾塑性被覆をうけても良い。弾塑性被覆としては、ナイロン系樹脂、PVDf（ポリフッ化ビニリデン）、PVDc（ポリ塩化ビニリデン）などが適用可能である。

【0106】 クリーニング手段13により、記録材へのトナー像の転写後に、静電潜像担持体10の表面がクリーニングされる。

【0107】 静電潜像担持体10の下部は転写手段19として転写ローラを接触させて配設した。

【0108】 転写ローラとしては、一般的な材料を用いることが可能である。

【0109】 例えば、転写ローラ19の導電性弾性層は、カーボン等の導電性を分散させたポリウレタン、エチレン・プロピレン・エチレン系三元共重合体（EPDM）等の体積抵抗1.0⁶～1.0¹⁰ Ω ・cm程度の弾性体でつくられている。芯金には定電圧電源によりバイアスが印加されている。バイアス条件としては、 $\pm 0.2 \sim \pm 10$ kVが好ましい。

【0110】 本発明のトナーは、前述の如く特定のカーボンブラックを用いることでトナー表面の粘着性を最小限としているので、静電潜像担持体上にフィルムシフトを生じにくい。さらに、多数枚面試験を行っても従来のトナーよりも、本発明のトナーは外添剤のトナー粒子表面への埋没が少なかったため、良好な画質を長期にわたって維持し得る。特に静電潜像担持体上の転写残トナーをク

リーニングブレードの如きクリーニング手段で除去し、回収された被転写残トナーを再度利用するいわゆるリユース機構を有する画像形成装置に好ましく用いられる。

【0111】 次いで記録材上のトナー画像は加熱加圧定着手段によって定着される。加熱加圧定着手段としては、ハロゲンヒーター等の発熱体を内蔵した加熱ローラーとこれと押圧力をもって圧接された弾性体の加圧ローラを基本構成とする熱ロール方式や、フィルムを介してヒーターによって加熱定着する方式（図2, 3）が挙げられるが、本発明のトナーは定着性と耐オフセット性に優れるので上記の如き加熱加圧定着手段と良好なマッチ

カーボンブラックの特性値

カーボンブラック成分	比重量力	炭素吸着比表面積 (m ² /g)	粒径 (nm)	DBP吸油量 (cc/100g)	トルエン可溶分 (ppm)	H-NMRにおける δ 6.0ppm以上の領域に帰されるピーク面積の割合 (%)
<A>	49	28	68	137	140	0.5
	148	300	14	95	200	0.2
<C>	76	56	25	90	0.008	0.1
<D>	120	78	33	115	0.01	0.2
<E>	75	108	23	80	2000	2.1

【0115】 トナーの製造例及び比較製造例 本発明のトナーの製造例並びに比較製造例について述べる。

【0116】 トナーの製造例1

高速攪拌装置TK式ホモキサー（特殊機化工業社製）を備えた2リットル用4つフロラスコ中にてイオン交換水を備えた2リットル用4つフロラスコ中にイオン交換水650gと0.1mol/リットル-Na₃PO₄水溶液※

- ・スチレン
- ・2-エチルヘキシルアクリレート
- ・前記表1のカーボンブラック<A>
- ・ポリエスチル樹脂（ビーク分子重=5500、T_g=60℃）
- ・負荷電性制御剤（結晶 [1] -1）
- ・ワックス（エスチルワックス、mp=75℃）

上記配合物をアトマイザー（三井金属社製）を用い3時間分散させた後、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレントリアル）3重量部を添加し重合性単量体組成物を調製した。

【0118】 次に、前記水系分散媒体中に該重合性単量体組成物を投入し、内温70℃のN₂雰囲気下で、高速攪拌器の回転数を12000rpmに維持しつつ、15分間攪拌し、該重合性単量体組成物を遊離した。その後、攪拌器をプロペラ攪拌羽根に換え50rpmで攪拌しながら同温度で10時間保持して重合を完了した。

【0119】 重合終了後、懸濁液を冷却し、次いで希塩酸を添加し分散安定剤を除去せしめた。更に水洗浄を数回繰り返した後、乾燥させ、重合体粒子（トナー粒子A）を得た。該トナー粒子Aは、重量平均径が5.5 μ m、個数分布における変動係数が2.4%であり、GPC

*ソルゲを示す。

【0112】

【実施例】 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

【0113】 「カーボンブラック」カーボンブラックの着色力指数、塗料吸着比表面積、粒径、DBP吸油量、重量から得られた不純物量、¹H-NMRにおける δ 6.5ppm以上の領域に帰出されるピーク面積の割合を表1にまとめる。

【0114】

【表1】

※500gを投入し、回転数を12000rpmに調整し、70℃に加熱せしめた。ここに1.0mol/リットル-CaCl₂水溶液80gを添加し、微少な転写率分散安定剤Ca₃(PO₄)₂を含む水系分散媒体を調製した。

【0117】 一方、分散質として

- 82重量部
- 18重量部
- 10重量部
- 4重量部
- 2重量部
- 7重量部

による分子重分布で重量平均分子量が1.9万、M_w/M_nが1.9を呈するものであった。

【0120】 上記トナー粒子A100重量部と疎水性シリカ微粉体（BET：200m²/g）2重量部をベンゾニルキセナで乾式混合して、トナー（A）を得た。

【0121】 トナーの製造例2

カーボンブラック<A>に代え、カーボンブラック～<D>を各々用い、荷電制御剤を表2に示すものを用いる以外は、前記のトナーの製造例1と同様にしてトナー（B）～（D）を調製した。

【0122】 トナーの比較製造例1

カーボンブラック<A>に代え、比較製造例1においてはカーボンブラック<E>を用いる以外は、前記のトナーの製造例1と同様にしてトナー（E）を調製した。

【0123】 上記で得られた重合体成分（A）～（E）

の諸性状を表2にまとめる。
【0124】尚、トナー中のザル分は、精秤した1gのトナーをソックスレー抽出装置内の円筒る紙中に入れ、THFを6時間還流させた後の円筒る紙中残分から算出*

トナー中のザル分(%) =
$$\frac{(\text{円筒る紙中残分}) - (\text{計算でのカーボンブラック量})}{(\text{円筒る紙中初期試料量}) - (\text{計算でのカーボンブラック量})} \times 100$$

【0126】 ※ ※ 【表2】

	荷電制 荷電の種 類	粒径分布		トナー中 の水分 (%)	トナー中 の炭素分 (ppm)	TEF可溶 分岐分 分散比 (g/g)
		平均 (μm)	変動係数 (%)			
トナー 製造例1	トナーA	[I]-1	5.5	24	19	80
トナー 製造例2	トナーB	[I]-2	6.1	26	37	36
トナー 製造例3	トナーC	[II]-1	7.5	32	16	22
トナー 製造例4	トナーD	[II]-2	4.9	34	46	41
トナー 製造例1	トナーE	[I]-1	5.8	38	8	150
						18000
						19.4

◎：非常に良好 (1. 40以上)
○：良好 (1. 35以上、1. 40未満)
△：普通 (1. 00以上、1. 35未満)
×：悪い (1. 00未満)

【0135】(2) ドット再現性
図4に示す模様をプリントアウトし、そのドット再現性を評価した。

【0136】

◎：非常に良好 (欠損2個以下/100個)
○：良好 (欠損3～5個/100個)
△：普通 (欠損6～10個/100個)
×：悪い (欠損11個以上/100個)

【0137】(3) 画像カブリ

「リソグラフィ」(東京電色社製) により測定したプリントアウト画像の白地部分の白色度と転写紙の白色度の差から、カブリ濃度(%)を算出し、画像カブリを評価した。

【0138】

◎：非常に良好 (1. 5%未満)
○：良好 (1. 5%以上、2. 5%未満)
△：普通 (2. 5%以上、4. 0%未満)
×：悪い (4. 0%以上)

【0139】【画像形成装置マッシュング評価】

(1) 現像スリープとのマッシュング

プリントアウト試験終了後、現像スリープ表面への残留トナーの固着の様子とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

【0140】

◎：非常に良好 (未発生)
○：良好 (殆ど発生せず)
△：普通 (固着があるが、画像への影響が少な
い)
×：悪い (固着が多く、画像ムラを生じる)

【0141】(2) 感光ドラムとのマッシュング
* 【表3】

トナーNo.	常温常湿			低温低温		
	画像濃度	ドット 再現性	カブリ	画像濃度	ドット 再現性	カブリ
実施例1	(A)	◎	◎	◎	◎	△
実施例2	(B)	◎	◎	◎	◎	◎
実施例3	(C)	◎	◎	◎	◎	◎
実施例4	(D)	◎	◎	◎	◎	◎
比較例1	(E)	○	○	△	○	△

【0150】

【表4】

* 感光体ドラム表面の傷や残留トナーの固着の発生状況とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

【0142】

◎：非常に良好 (未発生)
○：良好 (わずかに傷の発生が見られるが、画像への影響はない)
△：普通 (固着や傷があるが、画像への影響が少な
ない)
×：悪い (固着が多く、縦スジ状の画像欠陥を生
じる)

【0143】(3) 定着装置とのマッシュング
定着ローラー表面の膜を観察し、その耐久性を評価した。

【0144】(1) 表面性

プリントアウト試験終了後の定着フィルム表面の傷や割れの発生の様子を目視で評価した。
【0145】

◎：非常に良好 (未発生)
○：良好 (殆ど発生せず)
△：普通 (傷や割れがあるが、画像への影響が少
ない)
×：悪い (顕著)

【0146】(2) 残留現像剤の固着状況
プリントアウト試験終了後の定着フィルムや定着ローラ
ー表面の残留現像剤の固着状況を目視で評価した。

【0147】

◎：非常に良好 (未発生)
○：良好 (殆ど発生せず)
△：普通 (固着があるが、画像への影響が少な
い)
×：悪い (顕著)

【0148】以上の結果を表3、4にまとめた。
【0149】

【表3】

* 【表3】

【0127】【実施例1～4および比較例1

本実施例に用いた画像形成装置について説明する。本実施例中では、市販のレーザービームプリンターLB-PX(キヤノン製)を非磁性成分現像用に改造して用いた。

【0128】画像形成装置の好ましい一具体例を図1～図3を参照しながら説明する。

【0129】本実施例では感光体上のネガ(負極性)潜像をネガ(負極性)トナーを用いて現像する反転現像の装置を例にして説明する。

【0130】図1は本発明に適用するレーザービームプリンターの断面の概略的説明図である。

【0131】OPC感光体ドラム10(直径24mm)は、矢印の方向に回転し、帯電ローラー11により暗部電位(V_d)が-600Vになる様に均一に帯電される。

次に露光装置14により、画像部に露光が行われる。明部電位(V_i)が-150Vの静電潜像が形成される。感光体ドラム10とトナー散布ローラー16を有するトナー担持体17上の現像剤層を非接触に間隙(300μm)を設定し、交流バイアス(f=1800Hz、V_p

p=1400V)、及び、直流バイアス(V_dc=-400V)とをバイアス印加手段Vによりトナー担持体17に印加しながら画像部をネガトナーで現像してトナー像を感光体ドラム上に形成した。得られた該トナー像を転写ローラー19によって記録材上にトナーを転写し、感光体表面上に残ったトナーをクリーナー13によりク

